



No. 11-133997- -00000-0000

Fecha: 2011-10-10 15:18:04 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 46

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE Nº _____

54. TÍTULO COPOLÍMERO EN BLOQUE ALEATORIO DE ALTA RESISTENCIA AL IMPACTO SUPERTRANSPARENTE.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C08F 297/06

71. SOLICITANTE LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH

DOMICILIO Mannheim, Alemania.

74. APODERADO DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C. _____



No. 11-133997- -00000-0000

Fecha: 2011-10-10 15:18:04 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 46

**FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

1 SOLICITUD DE:



Patente de Invención



Patente de Modelo de Utilidad



Capítulo I.



Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**

Nombre: **LUMMUS NOVOLEN
TECHNOLOGY GMBH.**
Dirección: Gottlieb Daimler Str. 8, D-68165
Mannheim, Alemania.
Nacionalidad o Domicilio: Mannheim,
Alemania.
Lugar de Constitución: Alemania.
Teléfono: Fax:
E-mail

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)**

Nombre: **DILIA MARÍA RODRÍGUEZ
D'ALEMAN**
Dirección: Cra. 11 No. 86-53 piso 6
Teléfono: 6 181088 Fax: 6350824
E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Número **41.654.882 T.P. 20824**

4

**INVENTOR (ES)
(72)**

Nombre: **VER HOJA ANEXA**
Dirección:
Nacionalidad o domicilio:

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No. **PCT/US2010/026205** Fecha **04 de marzo de 2010**

Publicación Internacional No. **WO 2010/104739 A2** Fecha **16 de septiembre de 2010**

**6 TÍTULO (54) COPOLÍMERO EN BLOQUE ALEATORIO DE ALTA
RESISTENCIA AL IMPACTO SUPERTRANSPARENTE.**

7 Clasificación Internacional (51) C08F 297/06

8 Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen
Estados Unidos de América

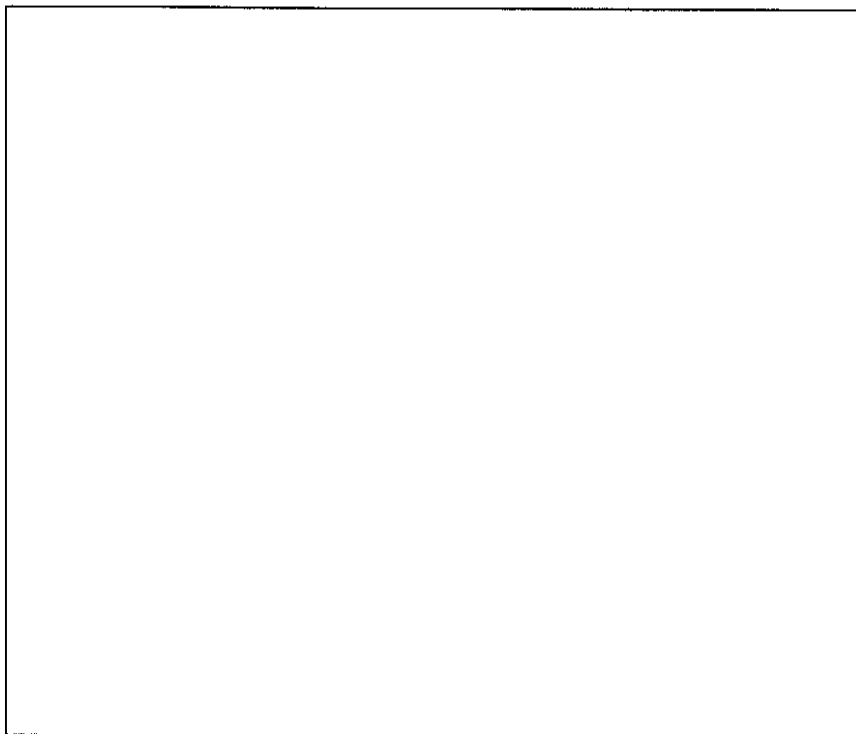
(32) Fecha
11 de marzo de 2009

(31) Número de Solicitud
12/381.382

9 Comprobante de pago No. 11-92793 // 11-97713 // 11-92973 // 11-77792

Fecha 21 de septiembre de 2011 // 05 de octubre de 2011

- ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 X 12 .
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERÍSTICA**12 Solicito la concesión de la patente**NOMBRE: DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMANFIRMA: 

ANEXOS

INVENTORES

- 1.) **PEZZUTTI, Jose**
(Tabanera 2883, Mendoza, Mendoza, 5500, Argentina);
- 2.) **BENITO, Alberto**
(Emilio Civit, 2202 Casa 17A, Carrodilla, Mendoza, 5505 Argentina);
- 3.) **CASSANO, Guillermo**
(Pamplona 1143, Godoy Cruz, Mendoza, 5501, Argentina);
- 4.) **ROTH, Leandro**
(Valladolid 1222, Godoy Cruz, Mendoza 5501 Argentina);
- 5.) **SCHOENE, Werner**
(Wormser Str., 28, 69198 Schriesheim, Alemania).
- 6.) **SIEBERT, Hartmut**
(Wiesengasse 12, A-4072 Alkoven Strassham, Austria);
- 7.) **WINTER, Andreas**
(Anden Brunnengaerten 3, 6721 Neuleiningen, Alemania);
- 8.) **DIMESKA, Anita**
(6208 Grand Vista Avenue, Cincinnati, Ohio 45213, Estados Unidos de América);
- 9.) **GALIATSATOS, Vassillios**
(963 Evergreen Park Lanes, Lebanon, Ohio 45036, Estados Unidos de América).

000002

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0092793

Bogotá D.C., Septiembre 21 de 2011 - 16:32:06

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	353179256	21/09/2011	65.400.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	571.000.00	571.000.00
				\$571.000.00
			=====	

SON: **QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-133997-00000-0000

Fecha: 2011-10-10 15:18:04
Tra. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACIONDep. 2020 DIR. NUEVAS CR
Eve: 378 FASE NACIONAL I
Folios: 46

P-3023

000003

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Septiembre 21 de 2011 - 16:32:22

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0097713

Bogotá D.C., Octubre 05 de 2011 - 16:44:47

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	325084605	05/10/2011	77.805.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	1611 TASA ANUAL A#OS 4 a 8 PARA MANTENIMINETO DE PATENTE DE	301.000.00	301.000.00
				\$301.000.00

SON: **TRESCIENTOS UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 11-133997-0000-0000
Fecha: 2011-10-10 15:18:04 Dep: 2020 DIR.NUEVASCR
Tra: 11 PATENTEYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 46

000004

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Octubre 5 de 2011 - 16:45:08

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0092973

Bogotá D.C., Septiembre 21 de 2011 - 16:32:06

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

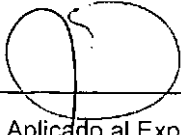
*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	353179256	21/09/2011	65.400.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	21 CERTIFICACIONES	14.000.00	14.000.00
				\$14.000.00

SON: **CATORCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: 

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 11-133997-0000-0000
Fecha: 2011-10-10 15:18:04 Dep: 2020 DIR. NUEVASOR
Tra: 11 PATENTE Y II Eve: 378 FASE NACIONAL I
Act: 411 PRESENTACION Folios: 46

000005

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0077792

Bogotá D.C., Agosto 11 de 2011 - 17:05:38

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	325105211	11/08/2011	26.435.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. LINDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	10.000.00	10.000.00
				\$10.000.00

SON: **DIEZ MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 11-133997-00000-0000
Fecha: 2011-10-10 15:18:04 Dep. 2020 DIR. NUEVASCR
Tra. 11 PATENTE Y II Eve. 378 FASE NACIONAL I
Act. 411 PRESENTACION Folios: 46

000006

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: Info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Agosto 11 de 2011 - 17:05:56

RESUMEN

Un copolímero en bloque aleatorio de alta resistencia al impacto incluye (a) aproximadamente 65- 97% en peso de un copolímero de propileno/etileno cristalino A que contiene de aproximadamente 0.5% en peso a aproximadamente 6% en peso derivado de etileno y de aproximadamente 94% en peso a aproximadamente 99.5% en peso derivado de propileno, y (b) aproximadamente 3 - 35% en peso de un copolímero de propileno/etileno B que contiene de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 40% en peso derivado de etileno y de aproximadamente 60% en peso a aproximadamente 92% en peso derivado de propileno La relación de cristalino a amorfo L_c/L_a del copolímero en bloque aleatorio varía de aproximadamente 1.00 a aproximadamente 2.25. El copolímero en bloque aleatorio se caracteriza por la alta tenacidad y baja opacidad.

000007

COPOLÍMERO EN BLOQUE ALEATORIO DE ALTA RESISTENCIA AL IMPACTO
SUPERTRANSPARENTE

ANTECEDENTES

1. Campo de la Invención

[0001] La presente invención se relaciona con composiciones de copolímero en bloque aleatorio de alto impacto transparente para uso en artículos moldeados y extrudidos.

2. Antecedentes de la Técnica

[0002] Se ha desarrollado una variedad de composiciones termoplásticas transparentes, algunas de las cuales se han descrito en la bibliografía de patente y/o introducido en el mercado. Cada una de aquellas composiciones tiene un nivel particular de transparencia, a menudo caracterizado en términos de "opacidad," que se determina de acuerdo con procedimientos de prueba reconocidos. Los inconvenientes de aquellas composiciones incluyen valores de opacidad insatisfactoriamente altos (baja transparencia), capacidad de procesamiento pobre y propiedades mecánicas pobres, que incluyen dureza excesiva, baja flexibilidad, etc. Por ejemplo, las composiciones de elastómero termoplástico previamente propuestas con transparencia y flexibilidad tales como los compuestos con base en copolímeros de impacto de estireno-etileno-butadieno-estireno, mezclas de termoplásticos vulcanizados (TPV) o mezclas de olefina termoplástica (TPO) muestran niveles de transparencia y suavidad que son todavía insatisfactorios en algunas aplicaciones.

[0003] La EP 1,428,853 describe una composición de polímero de polipropileno que incluye un copolímero aleatorio de propileno con alfa-olefina, la alfa-olefina es etileno y una o más alfa-olefinas $C_4 - C_{10}$. El polímero incluye una fase de matriz que contiene 2-12% en moles de etileno y una fase de caucho que contiene 25-65% en moles de etileno.

- 000008

[0004] La EP 1,354,901 describe una composición de polipropileno heterofásica con un MFR mayor de 100 g/10 min.

[0005] La WO 03/106,553 describe copolímeros de polipropileno de alto impacto con matriz y caucho presente en fases separadas.

[0006] La WO 03/046,021 describe una composición de polímero de polipropileno que tiene un MFR de 3 a 30 g/10 min. El polímero incluye 50-90 % de uno o más copolímeros de propileno que tienen una fracción de xileno insoluble de no más del 85% y 10-50% de un copolímero de propileno que contiene 8%-40% de etileno y opcionalmente 1-10% en peso de una alfa-olefina C₄-C₈.

[0007] Otras composiciones de copolímero en bloque aleatorio se describen en la EP 1,206,499, EP 373,660, EP 814,127, EP 860,457 y EP 1,162,213.

[0008] Otros han intentado elaborar composiciones transparentes, pero muchas de tales composiciones son problemáticas, particularmente cuando se intenta elaborar composiciones moldeadas que posean una combinación de propiedades deseables, tales como suavidad, flexibilidad y resistencia, aunque también tengan buena capacidad de procesamiento. Por ejemplo, otros se han confrontado con inconvenientes en el área de procesamiento, particularmente para las composiciones moldeadas o extrudidas, donde la tendencia de un material a cristalizarse rápidamente tiene enormes ventajas. Muchos materiales que tienen buenas propiedades mecánicas carecen de buenas propiedades de cristalización. Cuando se utiliza una composición para moldear, es deseable que tenga una tendencia a fluir bien y así rápida y fácilmente llenar completamente todas las áreas del molde. Aunque hay una tendencia general de materiales con MFR alto que corresponden a buena flotabilidad, un MFR alto también es acompañado frecuentemente por una reducción infortunada en las propiedades mecánicas; así por esa razón no es necesariamente deseable un MFR alto. Adicionalmente, muchas

- 000000

composiciones experimentan un intercambio en las propiedades, por ejemplo, donde hay buenas propiedades mecánicas se puede contrarrestar por pobre flexibilidad, por ejemplo, rigidez o dureza excesiva. De acuerdo con lo anterior, subsiste una necesidad de un material que tenga una combinación de propiedades deseables.

[0009] Típicamente, en el pasado uno tenía que escoger entre baja opacidad o buenas propiedades de impacto. La técnica anterior no proporciona un material con baja opacidad o buenas propiedades de impacto al mismo tiempo.

RESUMEN

[0010] Se proporciona aquí un copolímero en bloque aleatorio de alta resistencia al impacto supertransparente que comprende una combinación de

(a) 65 - 97 en peso, preferiblemente 75 - 97% en peso de un copolímero de propileno/etileno cristalino A que contiene de aproximadamente 0.5% en peso a aproximadamente 6% en peso derivado de etileno y de aproximadamente 94% en peso a aproximadamente 99.5% en peso derivado de propileno, que tiene un punto de fusión de 120 - 159° C; y

(b) 3 - 35% en peso, preferiblemente 3 - 25% en peso, de un copolímero de propileno/etileno B que contiene de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 40% en peso derivado de etileno y de aproximadamente 60% en peso a aproximadamente 92% en peso derivado de propileno,

donde se produce el copolímero en bloque aleatorio en por lo menos una cascada de reactor de dos etapas, donde se produce el copolímero A en un primer reactor de polimerización y copolímero B se produce en un segundo reactor de polimerización.

[0011] El copolímero en bloque aleatorio se caracteriza por una excelente combinación de alta resistencia al impacto y baja

000010

opacidad.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0012] Excepto en los ejemplos de trabajo o donde se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de materiales, condiciones de reacción, duraciones de tiempo, propiedades cuantificadas de materiales, y así sucesivamente, indicados en la especificación se deben entender que se modifican en todos los casos por el término "aproximadamente".

[0013] También se debe entender que cualquier rango numérico mencionado aquí está destinado a incluir todos los sub-rangos dentro de ese rango.

[0014] Se debe entender adicionalmente que cualquier compuesto, material o sustancia que se describa de forma expresa o implícita en la especificación y/o mencionado en una reivindicación por pertenecer a un grupo de compuestos materiales o sustancias relacionados en forma estructuralmente, en forma de composición y/o funcionalmente, incluye representantes individuales del grupo y todas las combinaciones de estos.

[0015] La presente invención proporciona copolímeros en bloque aleatorios de baja opacidad (supertransparente) para aplicaciones tales como moldeo por inyección, lámina, película, termoformado, moldeo por soplado y moldeo por inyección-estirado-soplado (ISBM) mediante la adaptación cuidadosa de parámetros moleculares.

[0016] Tales parámetros pueden incluir:

- 1) la diferencia del índice de flujo apropiada (delta MFR) entre los productos proporcionados en el primer reactor de polimerización (copolímero A) y segundo reactor de polimerización (copolímero B),
- 2) el contenido de etileno apropiado del copolímero A, producido en el primer reactor,
- 3) el contenido de etileno apropiado de copolímero B,

000011

producido en el segundo reactor,

4) el equilibrio de los contenidos de etileno de los copolímeros A y B,

5) el equilibrio de espaciamiento largo dentro de la estructura cristalina del copolímero en bloque aleatorio,

6) el contenido soluble en xileno (XS) del copolímero en bloque aleatorio, y

7) opcionalmente la adición de un clarificador en la cantidad adecuada al copolímero en bloque aleatorio.

[0017] El control y equilibrio cuidadoso de uno o más de estos parámetros resulta en el crecimiento de regiones cristalinas de un cierto tamaño y tipo, lo que resulta en un copolímero en bloque aleatorio que tiene una inesperadamente baja opacidad, lo cual es deseable no obstante anteriormente se consideraba imposible para copolímeros de impacto.

[0018] Aunque no se desea estar limitado por la teoría, se considera que la baja opacidad es el resultado de dominios cristalinos formados correctamente de menor tamaño y tipo que aquellos encontrados en copolímeros de impacto típicos. Se considera que este comportamiento es atribuible a la co-cristalización de cadenas de polímero de caucho dentro de las cadenas del polímero de la matriz. La baja opacidad también se puede atribuir a la optimización del índice de refracción entre las dos fases. Se considera que las esferulitas más pequeñas, más abiertas con bordes irregulares en combinación con partículas de caucho muy pequeñas (que tienen un diámetro de menos de aproximadamente 0.5 micras) proporcionan un mecanismo para obtener la combinación de baja opacidad y buenas propiedades de impacto en el copolímero en bloque aleatorio de la invención. También, el caucho compatible de bajo peso molecular (LMW) tiende a migrar al dominio de la matriz engrosando de esta manera la lámina amorfa (La) y adelgazando la lámina cristalina (Lc).

[0019] En más detalle, en una realización de la invención se proporciona aquí un copolímero en bloque aleatorio que comprende

000012

una combinación de :

(a) 65 - 97% en peso de un copolímero de propileno/etileno cristalino A que contiene de aproximadamente 0.5% en peso a aproximadamente 6% en peso derivado de etileno y de aproximadamente 94% en peso a aproximadamente 99.5% en peso derivado de propileno, que tiene un punto de fusión (medido por medio de DSC de acuerdo con el ISO estándar 3146) de 120 - 159° C; y

(b) 3 - 35% en peso de un copolímero de propileno/etileno B que contiene de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 40% en peso derivado de etileno y de aproximadamente 60% en peso a aproximadamente 92% en peso derivado de propileno, en donde el copolímero en bloque aleatorio tiene las siguientes propiedades:

(i) el copolímero de propileno/etileno B se dispersa en el copolímero de propileno/etileno cristalino A; en una primera realización de la invención, los dos copolímeros A y B tienen fases separadas y en una segunda realización de la invención, los copolímeros A y B forman un copolímero en bloque aleatorio de fase continua sin separación de fase,

(ii) en tal caso, los dos copolímeros A y B forman un copolímero en bloque aleatorio que muestra la separación de fase, el tamaño de partícula del polímero disperso B es <1.5 µm, preferiblemente <1.0µm, particular y preferiblemente <0.5 µm,

(iii) la opacidad, medida de acuerdo con el ASTM D 1003 estándar es para los copolímeros en bloque aleatorios de la presente invención <12%, preferiblemente <10%, y particular y preferiblemente <7%.

(iv) la fracción soluble en Xileno (XS) a 23 °C, medida de acuerdo con el estándar ISO 16152 (Determinación de Plásticos de materia soluble en Xileno en Polipropileno) es 11% a aproximadamente 25 %, preferiblemente 12% a aproximadamente 22%, particularmente 15% a aproximadamente 20 %,

000013

(v) el MFR medido de acuerdo con el estándar ISO 1133 a 230° C con una carga de 2.16 kg es 0.1 a aproximadamente 150 dg/min, preferiblemente 0.5 a aproximadamente 100 dg/min, particular y preferiblemente 1 a aproximadamente 80 dg/min,

(vi) la relación de polvo-MFR copolímero en bloque aleatorio al polvo-MFR copolímero A está de acuerdo con la ecuación

$$\text{MFR}_{\text{copolímero en bloque aleatorio}} = K (\text{MFR}_{\text{copolímero A}})$$

en donde $K = 1.0$ a aproximadamente 1.5, preferiblemente 1.0 a aproximadamente 1.3, particular y preferiblemente 1.0 a aproximadamente 1.25,

(vii) la relación cristalino/amorfo L_c/L_a , determinada por la dispersión de rayos X de ángulo reducido (SAXS), varía de aproximadamente 1.00 a aproximadamente 2.25, preferiblemente 1.25 a aproximadamente 2.00, particular y preferiblemente 1.40 a aproximadamente 1.70,

(viii) el material contiene opcionalmente agentes de nucleación y/o de clarificación que varían de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 5,000 ppm, preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 4,500 ppm, y más preferiblemente de aproximadamente 120 a aproximadamente 4,000 ppm.

[0020] Preferiblemente, en otra realización el copolímero en bloque aleatorio de la presente invención comprende una combinación de:

(a) 75 - 95% en peso de un copolímero de propileno/etileno cristalino A que contiene de aproximadamente 1.0% en peso a aproximadamente 5% en peso, preferiblemente 1.5 a aproximadamente 4.5% en peso, derivado de etileno y de aproximadamente 95% en peso a aproximadamente 99% en peso, preferiblemente 95.5 a aproximadamente 98.5% en peso, derivado de propileno, que tiene un punto de fusión de 135 - 150° C, preferiblemente de 139 - 146°

. 000014

C; y

(b) 5 - 25% en peso de un copolímero de propileno/etileno B que contiene de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 30% en peso, preferiblemente 12 a aproximadamente 25% en peso, derivado de etileno y de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 90% en peso, preferiblemente 75 a aproximadamente 88% en peso, derivado de propileno,

donde el copolímero en bloque aleatorio tiene las propiedades mencionadas anteriormente (i) - (viii).

[0021] Particular y preferiblemente, en aún otra realización el copolímero en bloque aleatorio de la presente invención comprende una combinación de :

(a) 80 - 92% en peso de un copolímero de propileno/etileno cristalino A que contiene de aproximadamente 1.5% en peso a aproximadamente 4.5% en peso, preferiblemente 2.0 a aproximadamente 4.0% en peso, derivado de etileno y de aproximadamente 95.5% en peso a aproximadamente 98.5% en peso, preferiblemente 96 a aproximadamente 98% en peso, derivado de propileno, que tiene un punto de fusión de 135 - 150° C, preferiblemente de 139 - 146° C; y

(b) 8 - 20% en peso de un copolímero de propileno/etileno B que contiene de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 30% en peso, preferiblemente 12 a aproximadamente 25% en peso, derivado de etileno y de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 90% en peso, preferiblemente 75% en peso a aproximadamente 88% en peso, derivado de propileno,

donde el copolímero en bloque aleatorio tiene las propiedades mencionadas anteriormente (i) - (viii).

[0022] Más preferiblemente, en aún otra realización el copolímero en bloque aleatorio de la presente invención comprende

000015

una combinación de

(a) 88 - 92% en peso de un copolímero de propileno/etileno cristalino A que contiene de aproximadamente 2.0 a aproximadamente 4.0% en peso, derivado de etileno y de aproximadamente 96 a aproximadamente 98% en peso, derivado de propileno, que tiene un punto de fusión de 139 - 146° C; y

(b) 8 - 12% en peso de un copolímero de propileno/etileno B que contiene de aproximadamente 12 a aproximadamente 17% en peso, derivado de etileno y de aproximadamente 83 a aproximadamente 88% en peso, derivado de propileno,

donde el copolímero en bloque aleatorio tiene las propiedades mencionadas anteriormente (i) - (viii).

[0023] Se pueden producir los polímeros de la invención utilizando cualquier catalizador de coordinación, como catalizadores de sitio único o catalizadores Ziegler-Natta, se prefiere el catalizador Ziegler-Natta.

[0024] El método de la presente invención incluye preparar un copolímero en bloque aleatorio mediante polimerización secuencial. El etileno y el propileno se copolimerizan en una primera zona de reacción para proporcionar un componente de copolímero de propileno-etileno A del copolímero de impacto de la invención. El componente A luego se envía a una segunda zona de reacción donde se copolimerizan el etileno y propileno para proporcionar el componente B que se incorpora en el polímero. El contenido de etileno del componente A puede variar de aproximadamente 0.5% en peso a aproximadamente 6% en peso y el contenido de propileno puede variar de 94% en peso a aproximadamente 99.5% en peso. El componente B del copolímero de impacto contiene de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 40% en peso de etileno y 60% en peso a aproximadamente 92% en peso de propileno.

000016

[0025] Se pueden producir los copolímeros en bloque aleatorios de la presente invención producido en procesos de polimerización de suspensión realizados en disolventes de hidrocarburo inertes, procesos de polimerización a granel realizados en propileno licuado, en procesos de polimerización de fase de gas o en procesos, en donde se combinan los procesos anteriores. Como un ejemplo, en una primera etapa se puede producir el copolímero A en un proceso a granel y se puede producir el copolímero B en un proceso de fase de gas. Son preferibles los procesos de fase de gas con un lecho fluidizado o agitado, especialmente un sistema de dos reactores en donde se elabora el copolímero A en el primer reactor y el copolímero B en el segundo reactor. Tal un proceso se proporciona para mezclado in situ de los dos componentes de copolímero A y B para formar un copolímero en bloque, que es necesario, cuando se compara con una mezcla física de los componentes de copolímero A y B que no producen un copolímero de impacto de la presente invención.

[0026] Los catalizadores para uso en tales sistemas incluyen catalizadores Ziegler-Natta y catalizadores de sitio único.

[0027] Los catalizadores Ziegler-Natta, que incluyen catalizadores basados en titanio, se describen en las Patentes Estadounidenses Nos. 4,376,062, 4,379,758 y 5,066,737. Los catalizadores Ziegler-Natta típicamente son complejos de donante de electrón/magnesio/titanio/, opcionalmente soportados sobre un soporte adecuado como sílice, utilizado en conjunto con un catalizador de organoaluminio y un agente de control de selectividad externo tal como un éster de ácido carboxílico aromático o un compuesto de alcoxi silano.

[0028] Los catalizadores de sitio único, por ejemplo, catalizadores de metalloceno, comprenden complejos de coordinación organometálicos de uno o más ligandos en asociación con un átomo de metal y se describen, por ejemplo, en la Patente Estadounidense No. 7,169,864.

000017

[0029] De acuerdo con el proceso, porciones discretas de los componentes de catalizador se cargan de forma continua en el reactor en cantidades catalíticamente efectivas junto con los monómeros de propileno y etileno mientras que el producto de polímero se retira continuamente durante el proceso de continuación. Las tecnologías de polimerización utilizadas para este propósito se describen por ejemplo, en Polipropylene Handbook, 2nd edición, p. 361 ff. (Hanser Publishers, Munich 2005).

[0030] La polimerización se lleva a cabo de manera general a temperaturas de 20 a 150° C y a presiones de 1 a 100 bar, con tiempos de residencia promedio de 0.5 a 5 horas, preferiblemente a temperaturas de 60 a 90° C y a presiones de 10 a 50 bar, con tiempos de residencia promedio de 0.5 a 3 horas. Se puede llevar a cabo la polimerización en forma de tanda o, preferiblemente, en forma continua.

[0031] Por ejemplo, se introduce en el primer reactor una mezcla de propileno y etileno junto con hidrógeno, catalizador, cocatalizador de organoaluminio y agente de control de selectividad externo. La cantidad de hidrógeno para los monómeros combinados de propileno y etileno está en el rango de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 g de hidrógeno/monómeros por tonelada métrica (mt), preferiblemente aproximadamente 20 a aproximadamente 100 g de hidrógeno/monómeros mt, más preferiblemente aproximadamente 30 a aproximadamente 60 g de hidrógeno/monómeros mt si se utiliza un catalizador Ziegler-Natta o en el rango de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 20 g de hidrógeno/monómero mt y es preferiblemente aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10 g de hidrógeno/monómero mt si se utiliza un catalizador de metaloceno.

[0032] Una mezcla de copolímero A con catalizador activo embebido en la matriz de polímero se produce en el primer reactor. Esta mezcla se transfiere desde el primer reactor hasta el segundo reactor para lo cual no se necesita agregar un

. 000018

catalizador sólido adicional. Se pueden agregar opcionalmente cocatalizador adicional y/o agente de control de selectividad externo al segundo reactor. en el segundo reactor, el propileno y etileno se mantienen en una composición de fase de gas en un rango de relación de mol de aproximadamente 0.10 a aproximadamente 0.50 moles de etileno por mol de propileno, y preferiblemente aproximadamente 0.12 a aproximadamente 0.30 moles de etileno por mol de propileno. Con el fin de regular el peso molecular del copolímero B, se introduce hidrógeno (H_2) en el segundo reactor en una cantidad de 100-500 g/mt de propileno, preferiblemente 200-400 g/mt de propileno y más preferiblemente 250-350 g/mt de propileno. Tal un proceso crea el copolímero en bloque aleatorio de la presente invención que contiene el copolímero A y el copolímero B.

[0033] El copolímero en bloque aleatorio de la invención preferiblemente contiene un agente de clarificación en una cantidad que varía de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 5,000 ppm, preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 4,500 ppm, y más preferiblemente de aproximadamente 120 a aproximadamente 4,000 ppm.

[0034] De tales agentes de clarificación, se prefieren los agentes de clarificación tipo dibencilideno sorbitol, que incluyen, pero no se limitan a, clarificadores de dibencilideno sorbitol que tienen sustituyentes alquilo, alcoxi o halógeno en cualquiera o ambos anillos aromáticos, por lo cual los sustituyentes alquilo pueden ser C_1 a C_{20} , y pueden ser ramificados, lineales o cicloalquilo, y combinaciones de tales derivados de sorbitol. Algunos ejemplos específicos de los mismos son bis(3,5-dimetil bencilideno) sorbitol, bis(p-etil bencilideno) sorbitol, bis(p-metil bencilideno) sorbitol y combinaciones de los mismos. Tales agentes de clarificación están disponibles comercialmente como MILLAD 3940 y 3988 de Milliken Chemical Co. De Spartanburg, S.C.; NC-4 de Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. de Tokio, Japón; Uniplex CX 45-56 de Unitex Chemical Corp., Greensboro, N.C.; y Geniset MD de New Japan Chemical Co., Tokio, Japón.

000019

[0035] Otros posibles agentes de clarificación son Millad NX 8000 (Milliken Co); Irgaclear XT 386 (Ciba Specialty Chemicals Inc., Basel, Suiza); Ricaclear PC 1 (Rika International, Manchester, UK); ADK-STAB NA-21 y ADK-STAB NA-71 (Asahi Denka, Tokio, Japón).

[0036] Las composiciones de la invención también pueden contener aditivos tales como estabilizadores térmicos, antioxidantes, lubricantes, secuestrantes de ácido, sinergistas, agentes antiestáticos, aditivos y aditivos de nucleación que estabilizan contra la radiación, tal como estabilizadores ultravioleta (UV) y aquellos que proporcionan resistencia a la irradiación gama.

[0037] Los antioxidantes incluyen las sub-clases de antioxidantes primarios y secundarios; ejemplos de antioxidantes primarios incluyen los aditivos tipo fenólicos tipificados por IRGANOX 1010, IRGANOX 3114 (Ciba) o ETHANOX 330 (Albemarle). Su función principal es proporcionar estabilidad térmica a largo plazo tal como se necesita usualmente en artículos fabricados.

[0038] La clase de antioxidantes secundarios incluye aditivos que contienen fósforo en configuraciones de organofosfito u organofosfonito. Ejemplos de tales fosfitos incluyen IRGAFOS 168 o IRGAFOS 12 (Ciba), ULTRANOX 626, ULTRANOX 627A, ULTRANOX 641 (Chemtura), DOVERPHOS S-9228 (Dover Chemical Co.).

[0039] Los antioxidantes secundarios de organofosfonito son tipificados por IRGAFOS P-EPQ (Ciba). Otros antioxidantes secundarios se ejemplifican por tipos fenólicos de bajo peso molecular tales como BHT o IRGANOX 1076, o hidroxil amins de alto peso molecular tales como IRGASTAB FS 042 (Ciba). Los antioxidantes secundarios funcionan principalmente al proporcionar estabilidad en el flujo fundido y color durante el procesamiento de fusión del material plástico. Otra clase de antioxidantes secundarios comprende los derivados de

000020

benzofuranona (lactona) como se representa por IRGANOX HP-136 (Ciba).

[0040] Los lubricantes o agentes de liberación de moldeo se tipifican por amidas de ácido graso, ejemplos de deas cuales incluyen oleamida, erucamida o etileno bis-(estearamida).

[0041] Los secuestrantes de ácido se pueden clasificar como sales de ácidos grasos, por ejemplo sales de ácido esteárico o ácido láctico y derivados relacionados, compuesto similares a hidrotalcita, y ciertos óxidos de metal. Ejemplos de cada tipo en orden incluyen estearato de calcio, estearato de zinc, lactato de calcio, DHT-4A (Kyowa Chemical Co. Tokio, Japón), y óxidos de zinc o magnesio. Los sinergistas mejoran el desempeño de los antioxidantes primarios. Ejemplos incluyen los tioésteres de ácidos grasos tipificados por Di-estearil-tio-dipropionato (DSTDP), Di-lauril-tio-dipropionato (DLTDP) y Di-mirisitil-tio-dipropionato (DMTDP).

[0042] Los agentes antiestáticos mejoran la disminución de la carga estática en las partes moldeadas. Ejemplos clave incluyen monoestearato de glicerilo y diestearato de glicerilo, así como también mezclas de los mismos.

[0043] Los aditivos de nucleación son típicamente sales de ácido benzoico tales como benzoato de sodio, litio o aluminio, minerales tales como talco micronizado, y sales de organofósforo tales como ADK-STAB NA-11 o ADK-STAB NA-25 (Asahi Denka).

[0044] Se proporciona estabilización ultravioleta mediante absorbentes de luz tales como TINUVIN 327 (Ciba) o mediante estabilizadores del tipo amina impedida tales como CYASORB 3346 (Cytec Industries Inc.), TINUVIN 622, TINUVIN 770 DF o CHIMASSORB 944 (Ciba).

[0045] Se proporciona resistencia contra irradiación gama mediante combinaciones de aditivos tales como antioxidantes

000021

secundarios que contienen fósforo y aminas impedidas. Adicionalmente, el aditivo Milliken's RS 200 es de beneficio, como lo son otros aditivos de movilización tales como aceite mineral (citado en las Patentes Estadounidenses Nos. 4,110,185 y 4,274,932).

[0046] Los antioxidantes preferidos incluyen 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil) benceno (A); propionato de octadecil 3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenilo) (B); tetrakis [metileno (3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato)]metano (C); isocianurato de tris[3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo] (D); triéster de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnámico con 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-s-triazina-2,4,6(1H,3H,5H)-triona (E); 1,3,5-tris-(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil) 1,3,5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona (F); bis-[ácido 3,3-bis(4-hidroxi-3-terc-butil-fenil)-butanoico]-glicoléster (G); 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol-terciario)-tereftalato (H); y 2,2 bis[4-(2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamoiloxi)) etoxi-fenil]propano (I); bis [monoetil(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fosfonato] de calcio (J); 1,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamoil)hidrazina (K); y 2,2-oxamido bis[etil 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] (L).

[0047] Se pueden utilizar de forma separada o en mezcla aditivos adicionales con los antioxidantes listados anteriormente. Esto aplica a todos los tipos de aditivos anteriores e incluye adicionalmente rellenos como talco, carbonato de calcio, sulfato de bario, arcillas, silicatos, pigmentos, tales como dióxido de titanio, óxido de zinc, cromato de plomo, sulfuros de cadmio, selenuro de cadmio, sulfuro de zinc, carbonato básico de plomo blanco; retardantes de llama tales como óxido de antimonio; estabilizadores ultravioleta, agentes de deslizamiento, agentes anti-impacto, y otros aditivos que mejoran las propiedades y capacidad de procesamiento del copolímero en bloque aleatorio a los cuales ellos se agregan.

000022

[0048] Aunque la lista anterior tiene por objeto proporcionar ejemplos clave de los diferentes tipos de aditivos, no se debe considerar limitada en el alcance por los ejemplos. También se reconoce que ciertos de los aditivos anteriores son multifuncionales, por ejemplo, un aceptor de ácido tal como estearato de calcio también puede proporcionar desempeño de liberación de moldeo, como también puede ser el caso con monoestearato de glicerol. Las combinaciones adicionales de todos o cualesquier tipos de aditivos dados, o de aditivos dentro de una clase dada, se consideran que están dentro del alcance de la presente invención.

[0049] El copolímero en bloque aleatorio de la presente invención se puede someter a un tratamiento de degradación químico (reducción o recorte de viscosidad) de acuerdo con procesos bien conocidos en la técnica, con el fin de mejorar la flotabilidad y obtener los valores de MFR requeridos (medidos de acuerdo con el estándar ISO 1133). La degradación química del copolímero se lleva a cabo en la presencia de un iniciador de radical libre, tal como peróxido orgánico. Ejemplos de iniciadores de radical libre que se pueden utilizar para este propósito son por ejemplo Di-t-butil-peróxido, (2,5-Dimetil-2,5-diterc-butilperoxi)-hexano o 3,6,9-Trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxononano.

[0050] Se pueden utilizar los copolímeros en bloque aleatorios de la presente invención en cualesquier productos moldeados estándar en los que se utilizan resinas poliolefínicas y copolímeros de impacto de polipropileno convencionales. Sin embargo, la ventaja agregada de buena rigidez y alta tenacidad en combinación con una claridad excepcional expande este rango de utilidad sobre los copolímeros de impacto estándar, de tal manera que se pueden utilizar los copolímeros en bloque aleatorios de la presente invención en contenedores cargados y no cargados, vasos, botellas para agua, tapas y cierres, dispositivos médicos y juegos donde la necesidad de claridad de otra forma restringe el uso de copolímeros aleatorios de propileno-etileno de menor

006023

dureza inherente o para otros polímeros tales como policarbonato, que mientras que son más resistentes, son varias veces más costosos. Se cumple la necesidad de la resistencia a temperaturas de congelamiento, combinada con rigidez y claridad, por los materiales de esta invención a menor costo.

[0051] De acuerdo con la presente invención, se pueden producir los copolímeros en bloque aleatorios con bajo contenido de solubles en hexano caliente, determinado de acuerdo con la FDA 177.1520, lo que les permite ser utilizados para aplicaciones de cocina. Además, de acuerdo con la presente invención, se pueden producir los copolímeros en bloque aleatorios que pueden ser estériles para aplicación médica mediante autoclave de vapor o irradiación gama. Además, se pueden utilizar tales grados para calentamiento en microondas y cocina.

MÉTODOS

Se utilizan los siguientes métodos de prueba en los Ejemplos dados adelante.

[0052] Se determina la XS (Fracción Soluble en Xileno) a 23° C de acuerdo con la ISO 16152.

[0053] Se definen los solubles en Xileno como el porcentaje en peso que permanece en solución después de que se disuelve la muestra de polímero en Xileno caliente y el posterior enfriamiento de la solución a 23° C. La diferencia entre los solubles en Xileno después de la segunda etapa de polimerización y la primera etapa de polimerización se correlaciona en gran parte con el contenido de caucho de los copolímeros en bloque aleatorios de la presente invención.

[0054] Se determina el MFR (Índice de Fluidéz) de acuerdo con la ISO 1133 a 230° C con una carga de 2.16 kg. De acuerdo con esta medida, el MFR se refiere al peso del polímero extrudido a través de una boquilla cilíndrica estándar a una temperatura

000024

estándar de 230° C en un aparato de laboratorio que lleva un pistón estándar y carga de 2.16 kg. El MFR es una medida de la viscosidad de fusión de un polímero y por lo tanto de su masa molar.

[0055] Se determina la opacidad de acuerdo con ASTM D 1003 utilizando muestras de prueba con una dimensión de 6 x 6 cm y un grosor de 1 mm. Estas placas se han moldeado por inyección a una temperatura de moldeo de 210° C y una temperatura de superficie de herramienta de 40° C. LA herramienta se tiene que pulir cuidadosamente para garantizar una superficie brillante y libre de raspadura de las placas de prueba producidas. Después de un tiempo de almacenamiento de 48 horas a temperatura ambiente para asegurar la máxima cristalización posible del polímero, se hace la medición a 23° C utilizando un espectrofotómetro Gretag Macbeth Color-Eye 7000A. Se miden las muestras de prueba en el centro de la placa. Se mide la opacidad como un porcentaje de la luz transmitida que se dispersa a más de 2.5 grados de la dirección del haz incidente. El valor de opacidad reportado es el resultado promedio de los valores de opacidad individuales medidos en tres diferentes placas. A menor % de cantidad de opacidad, mayor es la transparencia de la muestra de prueba. Se considera que se van a difundir los materiales con valores de opacidad mayores de 30%.

[0056] Se determina la temperatura de transición vítrea (Tg) por medio de Análisis Mecánico Dinámico de torsión (DMA) sobre barras rectangulares moldeadas por compresión de acuerdo con ASTM D 4065 - 06. Se realizan pruebas dependientes de temperatura y frecuencia utilizando un Analizador Dinámico Reométrico RDA II. Se funden las muestras de glóbulos para cada material y se moldean en forma de una lámina de grosor uniforme (1 mm) en una prensa caliente de laboratorio a 200° C y 20 MPa durante 7 min, seguido por enfriamiento (dentro de la prensa) durante 11 min; la temperatura de agua de enfriamiento es 15° C.

Se cortan las muestras de prueba de las láminas moldeadas

000025

por compresión en las siguientes dimensiones: longitud 30 mm, ancho 10 mm, y grosor 1 mm. Luego se mantienen a 23° C y 50 % r.h. durante un periodo de tiempo mínimo de 88 h (ISO 291) antes de llevar a cabo las mediciones.

[0057] Se someten las muestras a una tensión senoidal de 0.3% (para asegurar el comportamiento viscoelástico) a una frecuencia constante de 1 rad/s. Se mide la dependencia de temperatura de la tangente de pérdida dinámica-mecánica, $\tan \delta$, a partir de -150° C hasta 80° C en un índice de calentamiento promedio de 3° C/min bajo una atmósfera de nitrógeno. Finalmente se define la temperatura de transición vítrea de cada muestra como el pico de la curva de la $\tan \delta$ como una función de la temperatura ($\tan \delta$ se define como la relación del módulo de pérdida E'' con el módulo de almacenamiento E').

[0058] El punto de fusión (T_m) se determina mediante DSC de acuerdo con el estándar ISO 3146 utilizando una muestra de polímero de 5 mg y aplicando una primera etapa de calentamiento a un índice de calentamiento de 20° C/min hasta 230° C y una retención a 230° C durante 10 min, seguido por una etapa de cristalización con un índice de enfriamiento de 20° C/min de 200° C a -20° C con una retención a -20° C de 10 min, seguido por una segunda etapa de calentamiento a un índice de calentamiento de 20° C/min a 230° C. El punto de fusión reportado es la temperatura, en donde la entalpía del segundo ciclo de calentamiento exhibe el máximo. Se han utilizado los instrumentos de Perkin Elmer (DSC 7) y TA Instruments (Q 1000 DSC) después de calibración con Indio bajo las condiciones de medición mencionadas anteriormente.

[0059] se determina El contenido soluble en hexano (HS) de acuerdo con FDA 177.1520 al utilizar 2 g de una película respectiva de 2 mil de grosor hecha del polímero. Se extrae la película a 50° C durante 2 horas. Después de la extracción, se separa el extracto de hexano en un matraz y el contenido del polímero extraído se determina gravimétricamente después de la

000026

eliminación del hexano bajo presión reducida.

[0060] Se determina el contenido de etileno de los copolímeros mediante FT-IR (Espectroscopia Infrarroja Transformada de Fourier). El método de prueba es adecuado para la determinación cuantitativa del contenido de etileno en los copolímeros de propileno-etileno. El método emplea calibraciones basadas sobre equipos de muestras de referencia que cubren un rango adecuado de niveles de etileno. Se determina el contenido de etileno de estas muestras de referencia se determina mediante ^{13}C RMN.

[0061] Se coloca una pequeña cantidad de resina en una estructura separadora, se intercala entre la película de poliéster, y se moldea en una película de 200 +/- 10 micras de grosor a 210° C y 200 bar durante 10 min, luego se enfría a <40° C bajo presión.

[0062] Las muestra de prueba luego se exponen a la sonda del espectrómetro FT-IR y se registran los espectros en el rango de número de ondas pertinente (bandas de absorción del etileno en los copolímeros de impacto: 720 - 730 cm^{-1})

[0063] Los espectros se transforman en el formato adecuado para ser analizados por el paquete de software de quimiometría. El análisis quimiométrico de los datos de FT-IR resulta en el contenido de etileno e la muestra en porcentaje.

[0064] Se mide la resistencia al impacto mediante la prueba Charpy con entalla y sin entalla sobre especímenes moldeados por inyección de acuerdo con la ISO 179-1 (*Plásticos - Determinación de propiedades de impacto por Charpy Parte 1: Prueba de impacto instrumentada*)

[0065] Se realiza dispersión de rayos X de ángulo reducido (SAXS) sobre placas moldeadas por inyección para determinar las cantidades de espaciamiento largo (L_p), espaciamiento cristalino (L_c) y espaciamiento amorfo (L_a) en los copolímeros probados. Se

000027

obtiene el espaciamiento al ajustar el perfil del pico en los datos SAXS con una función pseudo-Voigt (Jade version 7, Materials Data Inc., Livermore, CA) en la que se refina el sesgo. Se determina el fondo mediante dos líneas rectas determinadas por los límites de dispersión lineal de alto y bajo ángulo. Se recolectan los datos sobre un sistema de fuente lineal (Rigaku Ultima 3). Se continúa el sistema con un espejo multicapa, una primera abertura de 0.03 micras y una segunda abertura de 1 mm se establecen para reducir la dispersión de parásitos desde el espejo y las aberturas que definen el haz. El lado del haz difractado del sistema consiste de una ruta de vacío, abertura de dispersión de 0.2 mm y ranura detectora de 0.01 mm. Se recolectan los datos a 6 segundos/etapa con 0.005 grados por etapa.

[0066] Se realizan las pruebas indicadas anteriormente en el Ejemplo 1, Ejemplos Comparativos A, B, y C, y se indican aquí los copolímeros aleatorios clarificados disponibles comercialmente .

EJEMPLOS

[0067] Se ilustran varias características de la invención mediante el Ejemplo 1 adelante. Los Ejemplos Comparativos y los productos comerciales probados no representan la invención pero se presentan para propósitos de comparación.

[0068] Todos los productos mencionados en la Tabla 1 se producen mediante un proceso de fase de gas agitado en una cascada de reactor que consiste de dos reactores de fase de gas de 25 m³ con agitadores helicoidales.

[0069] El Ejemplo 1 así como también los ejemplos comparativos A, B y C son copolímeros en bloque aleatorios, que consisten de un copolímero de propileno/etileno cristalino A, producido en el primer reactor de fase de gas y un copolímero de propileno/etileno B, producido en el segundo reactor de fase de gas de la cascada.

000028

[0070] En el primer reactor, se introduce una mezcla de propileno y etileno junto con hidrógeno, catalizador ZN, cocatalizador de organoaluminio y donante externo (Silano).

[0071] La temperatura, presión y las relaciones de carga para el etileno y el hidrógeno con respecto a la carga de propileno se dan en la Tabla 1. después de un tiempo de residencia promedio de 60 min, una mezcla de copolímero A con catalizador activo embebido en la matriz de polímero se transfiere al segundo reactor sin agregar catalizador adicional. En el segundo reactor, la polimerización del copolímero B tiene lugar a presión y temperatura reducida (ver tabla 1), de nuevo a un tiempo de residencia de 60 min.

[0072] Se estabilizan/agregan los productos al mezclar el polvo de polímero del segundo reactor (polvo MFR's entre 1.7 y 2. como se indica en la Tabla 1) con una combinación de Irgafos 168 (antioxidante secundario), Irganox 1010 (antioxidante primario), Estearato de calcio (secuestrante de ácido), Monoestearato de glicerol (GMS) (agente antiestático) y Millad 3988 (clarificador).

[0073] Luego se reduce la viscosidad de forma secuencial mediante 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano a MFR's entre 12 y 15 (ver tabla 1) y se peletiza sobre una extrusora de doble sinfín corrotante Werner & Pfleiderer.

TABLA 1

(Ejemplo 1, ejemplos comparativos A, B y C y ejemplos comparativos comerciales 3240 NC y 3348 SC)

Polimerización

Parámetros

		<u>Ejempl</u> <u>o 1</u>	<u>Ej.</u> Comp. A	<u>Ej.</u> Comp. B	<u>Ej.</u> Comp 3240N . C C	3348S C
1er Reactor						
Presión	Barg	24	24	24	24 24	24
Temperatura	°C	75	75	75	75 75	75
Relación de Carga C2	Kg C2/tnC3	38	28	28	26 28	38

000029

Relación de Carga H2	g H2/tnC3	44	40	40	32	38	46
Contenido de C2 en polvo	% en peso	3	2.2	2.2	1.8	2.2	3
Polvo MFR	g/10 min	1.4	1.95	1.95	1.3	1.8	1.5
XS	%	8.5	6.5	6.5	6.0	6.5	8.5
2do Reactor							
Presión	Barg	12.5	12.5	12.5	12.5	-	-
Temperatura	°C	69	69	69	69	-	-
Relación de Carga C2	Kg C2/tnC3	50	50	50	80	-	-
Carga C3	Ton C3/h	0.3	0.3	0	0	-	-
Relación de Carga H2	g H2/tnC3	295	160	160	530	-	-
Polvo MFR	g/10 min	1.7	1.8	1.8	2.5	-	-
K (MFR _{2ndR} /MFR _{1stR})	g/10 min	1.21	0.92	0.92	1.92	-	-
Producto final							
Glóbulos MFR finales	g/10 min	12	15	15	15	12	25
XS Final	%	17.2	15.5	16.2	20.6	-	-
Relación 1er/2do Reactor	wt:wt	91:9	91:9	90:10	85:15	-	-
Propiedades del producto final							
Opacidad	%	5.8	15	20	15	11	11
Tg	°C	-9	-6	-6	-6/-	-5	-5
Tm	°C	142	147	146	151	150	145
Solubles en Hexano	(%)	4.2	4.2	3.8	-	2.2	3.2
IS Charpy de entallado @ 23 ° C	(KJ/m ²)	29	11	11	40	6	6.3
IS Charpy de entallado @ 0 EC	(KJ/m ²)	5	6	6	8	2	3.5
IS Charpy de entallado @ -20 EC	(KJ/m ²)	1	1	1	1	1	1
IS Charpy @ 23 EC	(KJ/m ²)	NB	NB	NB	NB	200	NB
IS Charpy @ 0 ° C	(KJ/m ²)	NB	NB	NB	NB	100	180
IS Charpy @ -20 EC	(KJ/m ²)	NB	NB	NB	NB	17	50
Módulo de flexión	MPa	590	700	710	770	1050	740

NB: sin ruptura

000030

EJEMPLO 1

[0074] Se produce el Ejemplo 1 en un proceso de dos etapas. En la primera etapa, un copolímero aleatorio de propileno/etileno con 3 % en peso de contenido de etileno se polimeriza en fase de gas. En la segunda etapa, se polimeriza un caucho de propileno/etileno de bajo peso molecular, rico en propileno.

[0075] Con el fin de obtener un caucho de bajo peso molecular, una cantidad apropiada de hidrógeno se agrega al segundo reactor. Como un resultado de esto, se alcanza un valor K (la relación del polvo del segundo reactor MFR con el polvo del primer reactor MFR) de 1.21.

[0076] Con el fin de tener una fase de caucho rica en propileno, se inyecta una cantidad adicional de propileno en la segunda etapa de polimerización.

[0077] La relación entre el copolímero aleatorio de propileno/etileno y el caucho de propileno/etileno en el producto final es 91:9 (partes en peso).

[0078] El polvo de polímero obtenido en la polimerización se mezcla con una mezcla de aditivo estándar en la etapa de extrusión. El polímero se combina en una extrusora de doble sinfín a 250° C. La composición de polímero obtenida contiene 0.1% en peso de Irgafos 168 (de Ciba SC), 0.05% en peso de Irganox 1010 (de Ciba SC), 0.11% en peso de Estearato de calcio (de Baerlocher), 0.06% en peso de Atmer 122 (de Ciba SC) y 0.2% en peso de Millad 3988 (de Milliken Chemical).

[0079] Para reducción de viscosidad del índice de fluidez del polvo 1.7 g/10 min al índice de fluidez del glóbulo final de aproximadamente 12 g/10 min, se utiliza 2,5-dimetil-2,5-di (terc-butilperoxi)hexano.

000031

[0080] Otras condiciones operativas y propiedades generales del polímero producido se indican en la Tabla 1 anterior.

EJEMPLOS COMPARATIVOS

Ejemplo Comparativo A

[0081] Se produce el Ejemplo Comparativo A en un proceso de dos etapas. En la primera etapa, se polimeriza un copolímero aleatorio de propileno/etileno con 2.2 % en peso de etileno en fase de gas. Una composición de caucho de propileno/etileno similar al Ejemplo 1 se polimeriza en la segunda etapa. En este ejemplo comparativo, se inyecta una cantidad menor de hidrógeno, con el fin de obtener un peso molecular alto de la fase de caucho. Como una consecuencia, se alcanza un valor K (la relación del polvo del segundo reactor MFR con el polvo del primer reactor MFR) menor de 1.

[0082] La relación entre el copolímero aleatorio de propileno/etileno y el caucho de propileno/etileno es 91:9 (partes en peso).

[0083] El polvo de polímero obtenido en la polimerización se mezcla con una mezcla de aditivo estándar en la etapa de extrusión. El polímero se combina en una extrusora de doble sinfín a 250° C. La composición de polímero obtenida contiene 0.1% en peso de Irgafos 168 (de Ciba SC), 0.05% en peso de Irganox 1010 (de Ciba SC), 0.11% en peso de estearato de calcio (de Baerlocher), 0.06% en peso de Atmer 122 (de Ciba SC) y 0.2% en peso de Millad 3988 (de Milliken Chemical).

[0084] Para reducción de viscosidad del índice de fluidez del polvo 1.8 g/10 min al índice de fluidez final de 15 g/10 min, se utiliza 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano.

[0085] En el Ejemplo Comparativo A, como un resultado de una cantidad menor de etileno en la primera etapa de composición

000032

(copolímero aleatorio) y un peso molecular alto en la segunda etapa polimerización (fase de caucho), la opacidad resultante es mayor comparada con la alcanzada en el Ejemplo 1.

[0086] Otras condiciones operativas del polímero producido se indican en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo B

[0087] Se produce el Ejemplo Comparativo B en un proceso de dos etapas. En la primera etapa, se polimeriza un copolímero aleatorio de propileno/etileno con 2.2% en peso de etileno en fase de gas. En este ejemplo comparativo, se inyecta la misma cantidad de hidrógeno con en el Ejemplo Comparativo A, con el fin de obtener un peso molecular similar al de la fase de caucho (mayor que en el Ejemplo 1). Como una consecuencia, se alcanza un valor K menor que 1.

[0088] Se produce el Ejemplo Comparativo B sin la inyección de propileno en el segundo reactor, con el fin de alcanzar una composición diferente en la fase de caucho.

[0089] La relación entre el copolímero aleatorio de propileno/etileno y el caucho de propileno/etileno es 90:10 (partes en peso).

[0090] El polvo de polímero obtenido en la polimerización se mezcla con una mezcla de aditivo estándar en la etapa de extrusión. El polímero se combina en una extrusora de doble sinfín a 250° C. La composición de polímero obtenida contiene 0.1% en peso de Irgafos 168 (de Ciba SC), 0.05% en peso de Irganox 1010 (de Ciba SC), 0.11% en peso de estearato de calcio (de Baerlocher), 0.06% en peso de Atmer 122 (de Ciba SC) y 0.2% en peso de Millad 3988 (de Milliken Chemical).

[0091] Para reducción de viscosidad del índice de fluidez del polvo 1.8 g/10 min al índice de fluidez final de 15 g/10 min, se

000033

utiliza 2,5-dimetil-2,5-di(ter-butilperoxi)hexano.

[0092] En el Ejemplo Comparativo B, como un resultado de una cantidad menor de etileno en la primera etapa de composición (copolímero aleatorio), un peso molecular alto en la segunda etapa polimerización (fase de caucho), y una fase más incompatible de caucho debido a su composición química, la opacidad resultante es mayor comparada con la alcanzada en el Ejemplo Comparativo A.

[0093] Otras condiciones operativas del polímero producido se indican anteriormente en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo C

[0094] Se produce el Ejemplo Comparativo C en un proceso de dos etapas proceso de fase de gas agitado. En la primera etapa, se polimeriza un copolímero aleatorio de propileno/etileno con un contenido de etileno de 1.8 % en peso en fase de gas. Se produce el Ejemplo Comparativo C sin la inyección de propileno, pero con una cantidad mayor de hidrógeno en el segundo reactor. Como una consecuencia, se alcanza un valor K (la relación del polvo del segundo reactor MFR con el polvo del primer reactor MFR) de 1.92, que es mayor que en el Ejemplo 1.

[0095] La relación entre el copolímero aleatorio de propileno/etileno y el caucho de propileno/etileno es 85:15 (partes en peso).

[0096] El polvo de polímero obtenido en la polimerización se mezcla con una mezcla de aditivo estándar en la etapa de extrusión. El polímero se combina en una extrusora de doble sinfín a 250° C. La composición de polímero obtenida contiene 0.1% en peso de Irgafos 168 (de Ciba SC), 0.05% en peso de Irganox 1010 (de Ciba SC), 0.11% en peso de estearato de calcio (de Baerlocher), 0.06% en peso de Atmer 122 (de Ciba SC) y 0.2% en peso de Millad 3988 (de Milliken Chemical).

000034

[0097] Para reducción de viscosidad del índice de fluidez del polvo 2.5 g/10 min al índice de fluidez final de 15 g/10 min, se utiliza 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano.

[0098] A pesar de tener un ΔMFR_{R2-R1} positivo (muy bajo peso molecular de la fase de caucho), la opacidad resultante del producto del Ejemplo Comparativo C es mayor que la alcanzada en el Ejemplo 1 como un resultado de una cantidad menor de etileno en el copolímero aleatorio de la primera etapa, y una fase más incompatible de caucho en la segunda etapa de la polimerización.

[0099] Otras condiciones operativas del polímero producido se indican en la Tabla 1.

EJEMPLOS COMPARATIVOS COMERCIALES

[00100] El 3240NC y 3348SC son designaciones de copolímeros aleatorios disponibles comercialmente de Novolen Technology.

[00101] El 3240NC y el 3348SC se producen en un reactor de fase de gas única. El 3240NC es un copolímero aleatorio de propileno/etileno con 2.2 % en peso de etileno. El 3348 SC es un copolímero aleatorio de propileno/etileno con 3 % en peso de etileno.

[00102] El polvo de polímero obtenido en la polimerización se mezcla con una mezcla de aditivo estándar en la etapa de extrusión. Los polímeros se combinan en una extrusora de doble sinfín a 250° C. La composición de polímero de 3240 NC contiene 0.1% en peso de Irgafos 168 (de Ciba SC), 0.05% en peso de Irganox 1010 (de Ciba SC), 0.11% en peso de estearato de calcio (de Baerlocher), 0.06% en peso de Atmer 122 (de Ciba SC) y 0.2% en peso de Millad 3988 (de Milliken Chemical) como agente de clarificación. 3348 SC contiene adicionalmente 0.2% Atmer 122 como agente antielectroestático.

000035

[00103] Para reducción de viscosidad del índice de fluidez del polvo al índice de fluidez final de aproximadamente 12 g/10 min para 3240NC y 25 g/10 min para 3348SC, se utiliza 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano.

[00104] Los Ejemplos presentados en la Tabla 1 muestran claramente que solo al adaptar cuidadosamente los parámetros moleculares, tales como contenido de etileno de la matriz, composición de caucho y peso molecular de caucho, se puede obtener un valor de opacidad muy bajo al agregar una fase de caucho a una matriz de copolímero aleatorio.

[00105] El control y equilibrio cuidadoso de esos parámetros resulta en el crecimiento regiones cristalinas de un cierto tamaño y tipo, lo que resulta en un copolímero en bloque aleatorio que tiene una inesperadamente baja opacidad, que es deseable pero anteriormente se consideraba imposible para copolímeros de impacto.

[00106] La Tabla 2 muestra este hecho, en donde contrariamente a las expectativas convencionales, incrementar el contenido de caucho, como se muestra al incrementar los valores XS, puede resultar en bajos valores de opacidad.

[00107] Partiendo de un copolímero aleatorio con un valor de opacidad de aproximadamente 11%, la incorporación de una fase de caucho designada de forma apropiada lleva a una mejora incrementada en la transparencia mientras que se incrementa la cantidad de tal fase de caucho, medida por el contenido de Xs. En esta forma y siguiendo los parámetros de polimerización ya presentes en el Ejemplo 1 (Tabla 1) es posible alcanzar una opacidad final de aproximadamente al mitad del valor de partida. No hay cambios significativos en el punto de fusión del producto debido a que la matriz de copolímero aleatorio tiene el mismo contenido de etileno.

TABLA 2

000036

Reducción de opacidad mediante incorporación de caucho a una matriz de copolímero aleatorio

	XS (%)	Opacidad (%)	Tm (°C)
Inicio Aleatorio	8.5	11.0	143
	12.6	10.0	143
	12.8	9.2	143
	14.4	8.3	142
	15.3	6.0	142
	16.9	5.8	142
Ejemplo 1	17.2	5.8	142

[00108] Aunque sin desear estar limitado por la teoría, se considera que la baja opacidad es el resultado de dominios cristalinos formados correctamente de menor tamaño y tipo que aquellos encontrados en copolímeros aleatorios típicos. Se considera que este comportamiento es atribuible a la co-cristalización de cadenas de caucho dentro de las cadenas de matriz. Se considera que las esferulitas más pequeñas, más abiertas con bordes irregulares en combinación con partículas de caucho muy pequeñas (<0.4µm) proporcionan un mecanismo para obtener el equilibrio único de baja opacidad y buenas propiedades de impacto en el copolímero en bloque aleatorio de la invención. También, el caucho compatible de bajo peso molecular (LMW) tiende a migrar al dominio de la matriz engrosando de esta manera la lámina amorfa (La) y adelgazando la lámina cristalina (Lc). Este efecto se presenta en la Tabla 3.

TABLA 3

	Opacidad (%)	Relación de espaciamiento Cristalino a Amorfo (Lc/La)	espaciamiento largo Lp (Δ)

000037

Ejemplo 1	5.8	1.5	129
3240NC	11	2.3	139

[00109] El copolímero en bloque aleatorio de la invención (Ejemplo 1) tiene bajo un espaciamento largo (L_p) y baja relación de espaciamento cristalino a amorfo (L_c/L_a), que se correlaciona con una reducción en la opacidad. Estos resultados sugieren que la estructura del copolímero A y la presencia del copolímero B de la presente invención tiende a reducir el tamaño de los cristalitas al interrumpir su estructura a través de co-cristalización.

[00110] Aunque la anterior descripción contiene muchos específicos, estos específicos no se deben constituir como limitaciones de la invención, sino solamente como ejemplificaciones de las realizaciones preferidas de las mismas. Aquellos expertos en la técnica preverán muchas otras realizaciones dentro del alcance y espíritu de la invención como se define por las reivindicaciones adjuntas aquí.

000038

REIVINDICACIONES

LO QUE SE REIVINDICA ES:

1. Un copolímero en bloque aleatorio que comprende:
 - a) aproximadamente 65% en peso a aproximadamente 97% en peso de un copolímero de propileno/etileno cristalino A que contiene de aproximadamente 0.5% en peso a aproximadamente 6% en peso de unidades derivadas de etileno y de aproximadamente 94% en peso a aproximadamente 99.5% en peso de unidades derivadas de propileno, que tienen un punto de fusión de 120° C a aproximadamente 159° C; y copolimerizados con los mismos,
 - b) aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 35% en peso de un copolímero de propileno/etileno B que contiene de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 40% en peso de unidades derivadas de etileno y de aproximadamente 60% en peso a aproximadamente 92% en peso de unidades derivadas de propileno, en donde la relación del $MFR_{\text{copolímero en bloque aleatorio}}$ en polvo a el $MFR_{\text{copolímero A}}$ en polvo esta de acuerdo con la ecuación
$$MFR_{\text{copolímero en bloque aleatorio}} = K (MFR_{\text{copolímero A}})$$
en donde $K = 1.0$ a aproximadamente 1.5, y en donde una relación de espaciamiento cristalino a amorfo L_c/L_a de dicho copolímero en bloque aleatorio varía de aproximadamente 1.00 a aproximadamente 2.25.
2. El copolímero en bloque aleatorio de la reivindicación 1 en donde $K=1.0$ a aproximadamente 1.3.
3. El copolímero en bloque aleatorio de la reivindicación 1 en donde $K=1.0$ a aproximadamente 1.25.
4. El copolímero en bloque aleatorio de la reivindicación 1 que comprende:
 - a) aproximadamente 75% en peso a aproximadamente 95% en peso

000020

de un copolímero de propileno/etileno cristalino A que contiene de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso de unidades derivadas de etileno y de aproximadamente 95% en peso a aproximadamente 99% en peso de unidades derivadas de propileno; y copolimerizados con los mismos,

b) aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 25% en peso de un copolímero de propileno/etileno B que contiene de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 30% en peso de unidades derivadas de etileno y de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 90% en peso de unidades derivadas de propileno.

5. El copolímero en bloque aleatorio de la reivindicación 1 comprende:

a) aproximadamente 80% en peso a aproximadamente 92% en peso de un copolímero de propileno/etileno cristalino A que contiene de aproximadamente 1.5% en peso a aproximadamente 4.5% en peso de unidades derivadas de etileno y de aproximadamente 95.5% en peso a aproximadamente 98.5% en peso de unidades derivadas de propileno; y copolimerizados con los mismos,

b) aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 20% en peso de un copolímero de propileno/etileno B que contiene de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 30% en peso de unidades derivadas de etileno y de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 90% en peso de unidades derivadas de propileno.

6. El copolímero en bloque aleatorio de la reivindicación 1 que comprende:

a) aproximadamente 88% en peso a aproximadamente 92% en peso de un copolímero de propileno/etileno cristalino A que contiene de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 4% en peso de unidades derivadas de etileno y de aproximadamente 96% en peso a aproximadamente 98% en peso de

000040

unidades derivadas de propileno; y copolimerizados con los mismos,

b) aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 12% en peso de un copolímero de propileno/etileno B que contiene de aproximadamente 12% en peso a aproximadamente 17% en peso de unidades derivadas de etileno y de aproximadamente 83% en peso a aproximadamente 88% en peso de unidades derivadas de propileno.

7. El copolímero en bloque aleatorio de la reivindicación 1 en donde la relación de espaciamiento cristalino a amorfo L_c/L_a de dicho copolímero en bloque aleatorio varía de aproximadamente 1.25 a aproximadamente 2.00.
8. El copolímero en bloque aleatorio de la reivindicación 1 en donde la relación de espaciamiento cristalino a amorfo L_c/L_a de dicho copolímero en bloque aleatorio varía de aproximadamente 1.40 a aproximadamente 1.70.
9. El copolímero en bloque aleatorio de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente 50 ppm a 5,000 ppm de un agente de clarificación.
10. El copolímero en bloque de impacto aleatorio de la reivindicación 9 en donde el agente de clarificación se selecciona el grupo que consiste de derivados de dibencilideno sorbitol que tienen sustituyentes alquilo, alcoxi o halógeno en cualquiera o ambos anillos aromáticos, por lo cual los sustituyentes alquilo pueden ser C_1 a C_{20} , y pueden ser ramificados, lineales o cicloalquilo y combinaciones de dichos derivados de sorbitol.
11. El copolímero en bloque aleatorio de la reivindicación 9 que tiene un valor de opacidad a 23°C de aproximadamente 5 % a aproximadamente 10 % según se mide por ASTM D 1003, y una resistencia al impacto a 23°C de aproximadamente 10 kJ/m^2 a

000041

aproximadamente 50 kJ/m² según se mide por la prueba Charpy de entallado de resistencia al impacto de acuerdo con la ISO 179-2.

12. Un método para elaborar un copolímero en bloque aleatorio comprende:

a) introducir en una primera zona de reacción un catalizador de polimerización y una primera carga que contiene de aproximadamente 0.5 partes en peso a aproximadamente 6 partes en peso de etileno y de aproximadamente 94 partes en peso a aproximadamente 99.5 partes en peso de propileno;

b) copolimerizar el etileno y el propileno bajo primeras condiciones de reacción de polimerización para proporcionar un copolímero A con catalizador activo embebido en este;

c) introducir el copolímero A en una segunda zona de reacción;

d) introducir a la segunda zona de reacción una segunda carga que contiene de aproximadamente 8 partes en peso a aproximadamente 40 partes en peso de etileno y de aproximadamente 60 partes en peso a aproximadamente 92 partes en peso de propileno;

e) copolimerizar el etileno y propileno de la segunda carga para proporcionar un copolímero B en donde el copolímero B se copolimeriza con el copolímero A bajo segundas condiciones de reacción de polimerización y en tal proporción como para proporcionar un copolímero en bloque aleatorio que contiene de aproximadamente 65% en peso a aproximadamente 97% en peso de bloques de copolímero A y aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 35% en peso de bloques de copolímero B.

13. El método de la reivindicación 12 en donde:

la primera carga contiene de aproximadamente 1 partes en

000042

peso a aproximadamente 5 partes en peso de etileno y de aproximadamente 95 partes en peso a aproximadamente 99 partes en peso de propileno,

la segunda carga contiene de aproximadamente 10 partes en peso a aproximadamente 30 partes en peso de etileno y de aproximadamente 70 partes en peso a aproximadamente 90 partes en peso de propileno, y

el copolímero en bloque aleatorio contiene de aproximadamente 75% en peso a aproximadamente 95% en peso de bloques de copolímero A y aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 25% en peso de bloques de copolímero B.

14. El método de la reivindicación 12 en donde:

la primera carga contiene de aproximadamente 1.5 partes en peso a aproximadamente 4.5 partes en peso de etileno y de aproximadamente 95.5 partes en peso a aproximadamente 98.5 partes en peso de propileno, la segunda carga contiene de aproximadamente 10 partes en peso a aproximadamente 30 partes en peso de etileno y de aproximadamente 70 partes en peso a aproximadamente 90 partes en peso de propileno, y

el copolímero en bloque aleatorio contiene de aproximadamente 80% en peso a aproximadamente 92% en peso de bloques de copolímero A y aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 20% en peso de bloques de copolímero B.

15. El método de la reivindicación 12 en donde

la primera carga contiene de aproximadamente 2 partes en peso a aproximadamente 4 partes en peso de etileno y de aproximadamente 96 partes en peso a aproximadamente 98 partes en peso de propileno,

la segunda carga contiene de aproximadamente 12 partes en peso a aproximadamente 17 partes en peso de etileno y de aproximadamente 83 partes en peso a aproximadamente 88

000043

partes en peso de propileno, y

el copolímero en bloque aleatorio contiene de aproximadamente 88% en peso a aproximadamente 92% en peso de bloques de copolímero A y aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 12% en peso de bloques de copolímero B.

16. El método de la reivindicación 12 en donde el catalizador es un catalizador Ziegler-Natta o catalizador de metaloceno.
17. El método de la reivindicación 12 en donde se llevan a cabo la primera reacción de polimerización y la segunda reacción de polimerización en un proceso de fase de gas de lecho agitado.
18. El método de la reivindicación 12 en donde la primera reacción de polimerización es un proceso de polimerización a granel conducido en propileno licuado.
19. El método de la reivindicación 18 en donde la segunda reacción de polimerización es un proceso de fase de gas y la segunda zona de reacción incluye un lecho fluidizado o lecho agitado.
20. El método de la reivindicación 12 en donde las primeras y/o segundas condiciones de reacción de polimerización incluyen una temperatura de 20 a 150° C, una presión de 1 a 100 bar, y un tiempo de residencia promedio de 0.5 a 5 horas.
21. El método de la reivindicación 12 en donde las primeras y/o segundas condiciones de reacción de polimerización incluyen temperaturas de 60 a 90° C, una presión de 10 a 50 bar, y un tiempo de residencia promedio de 0.5 a 3 horas.
22. El método de la reivindicación 13 comprende adicionalmente la introducción de hidrógeno en la primera y/o segunda zona de reacción de polimerización.

000044



(43) International Publication Date
16 September 2010 (16.09.2010)

(10) International Publication Number
WO 2010/104739 A2

- (51) International Patent Classification:
C08F 297/06 (2006.01) C08F 210/02 (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/US2010/026205
- (22) International Filing Date:
4 March 2010 (04.03.2010)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
12/381,382 11 March 2009 (11.03.2009) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): LUM-MUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH [NL/NL]; Oostduinlaan 25, NL-2596 JJ The Hague (NL).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): PEZZUTTI, Jose [AR/AR]; Tabanera 2883, Mendoza, Mendoza, 5500 (AR). BENITO, Alberto [AR/AR]; Emilio Civit, 2202 Casa 17A, Carrodilla, Mendoza, 5505 (AR). CASSANO, Guillermo [AR/AR]; Pamplona 1143, Godoy Cruz, Mendoza, 5501 (AR). ROTH, Leandro [AR/AR]; Valladolid 1222, Godoy Cruz, Mendoza, 5501 (AR). SCHOENE, Werner [DE/DE]; Wormser Str. 28, 69198 Schriesheim (DE). SIEBERT, Hartmut [DE/AT]; Wiesengasse 12, A-4072 Alkoven Strassham (AT). WINTER, Andreas [DE/DE]; Anden Brunnengaerten 3, 67271 Neuleiningen (DE). DIMESKA, Anita [US/US]; 6208 Grand Vista Avenue, Cincinnati, OH 45213 (US). GALIATSATOS, Vassilios [US/US]; 963 Evergreen Park Lane, Lebanon, OH 45036 (US).
- (74) Agents: BERGMAN, Jeffrey, S. et al.; OSHA . LIANG LLP, 909 Fannin Street, Suite 3500, Houston, TX 77010 (US).
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Declarations under Rule 4.17:
- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii))
- Published:
- without international search report and to be republished upon receipt of that report (Rule 48.2(g))

(54) Title: SUPERTRANSPARENT HIGH IMPACT STRENGTH RANDOM BLOCK COPOLYMER

(57) Abstract: A high impact strength random block copolymer including (a) about 65- 97 wt.% of a crystalline propylene/ethylene copolymer A containing from about 0.5 wt.% to about 6 wt.% derived from ethylene and from about 94 wt.% to about 99.5 wt.% derived from propylene, and (b) about 3 - 35 wt.% of a propylene/ethylene copolymer B containing from about 8 wt.% to about 40 wt.% derived from ethylene and from about 60 wt.% to about 92 wt.% derived from propylene. The crystalline to amorphous ratio Lc/La of the random block copolymer ranges from about 1.00 to about 2.25. The random block copolymer is characterized by both high toughness and low haze.

WO 2010/104739 A2

000045

ADVANCE E-MAIL

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BERGMAN, Jeffrey, S.
OSHA . LIANG LLP
909 Fannin Street, Suite 3500
Houston, TX 77010
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year) 06 July 2011 (06.07.2011)	
Applicant's or agent's file reference 17488/063WO1	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/US2010/026205	International filing date (day/month/year) 04 March 2010 (04.03.2010)

1. The following indications appeared on record concerning:		
☒ the applicant	☐ the inventor	☐ the agent
☐ the common representative		
Name and Address LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH Gottlieb-Daimler-Str.8 68165 Mannheim Germany	State of Nationality NL	State of Residence NL
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
☐ the person	☐ the name	☐ the address
☒ the nationality	☒ the residence	
Name and Address LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH Gottlieb-Daimler-Str.8 68165 Mannheim Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to:		
☒ the receiving Office	☐ the International Preliminary Examining Authority	
☐ the International Searching Authority	☒ the designated Offices concerned	
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search	☐ the elected Offices concerned	
	☐ other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Sanvincenti Guido 000046 e-mail pt01.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 01
---	--

Facsimile No. +41 22 338 87 40

Form PCT/IB/306 (January 2009)

1/TVL579Q60

PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE UTILID

Fecha: 2011-10-10 15:18:04 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 46

☐ Indicación que se solicita una patente.

☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐ Descripción de la invención

☐ Dibujos de ser estos pertinentes

☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)

Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒ Indicación que se solicita una PCT

☒ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)

☒ Dibujos de ser estos pertinentes

☒ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☒ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐ (Art. 119 Decisión 486/00)

☐ Indicación que se solicita Diseño industrial

☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño

☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐ (Art. 92 Decisión 486/00)

☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado

☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐ Representación gráfica de un esquema de trazado

☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐ Incompleta ☐